

④公開特許公報(A) 昭61-14994

④Int.Cl.
B 41 M 5/26登録記号
101府内整理番号
7447-2H

④公開 昭和61年(1986)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④発明の名称 転写型感熱記録方法

④特開 昭59-136911

④出願 昭59(1984)7月2日

④発明者 円満字 公衛 尼崎市坂口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

④発明者 安藤 虎彦 尼崎市坂口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

④出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

④代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

転写型感熱記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 純色昇華性染料を分散した樹脂層を対止膜上に形成した転写シートと、酸性白土および水溶性酸化防止剤を分散した樹脂層を支持体上に形成した記録媒体とを重ね合せて、転写シート側から感熱ヘッドで加熱し、純色昇華性染料を記録媒体に昇華させ、酸性白土により昇華させることを特徴とする転写型感熱記録方法。

(2) 水溶性酸化防止剤がトニフェロール酸とシクロデキストリンの包被化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の転写型感熱記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明は例えばファクシミリや周連結束プリンターの印字に使用する転写型感熱記録方法に関するものである。

【従来技術】

近年、ノンインパクト方式の記録装置が普及化されており、特に感熱記録装置は保守などの手間が省け、しかも発送者で無公害である上に、構造の構造が簡単であるところから、情報処理等の出力装置として需要が拡大している。例えばファクシミリや電算機の周連結束プリンターにおいて、この種の感熱記録装置が出力用の印字手段として多く用いられるようになってきている。このうちカラー記録には転写型感熱記録方法が有望視されている。転写型感熱記録方法にはインク転写法と熱転写法があるが、周連の出し易さなどの点で熱転写法が優れている。しかし、色の鮮やかさ、転写記録後の画像の安定性(染料の再昇華)などから純色昇華性染料を使う方法が確立された。この方法を概観すると図1間に示すように、対止膜(1)上に純色昇華性染料(2)を分散した樹脂層(3)を形成した転写シート(4)と、支持体(5)上に酸性白土(6)を分散した樹脂層(7)を形成した記録媒体(8)を重ね合せ、対止膜(1)の上から感熱ヘッドで

加熱すると、顔色昇華性染料(2)が昇華して、記録媒体(3)の酸性白土(6)に吸着され、反応して発色する。この時染料は非昇華性となり、画像は安定化される。

しかし、上記顔色昇華性染料は酸性白土との反応によって発色し、水溶性の堿基性染料となるため、耐光性の悪いものであった。このため、この染料の過色性を改善することが最大の問題となつた。

【発明の概要】

この発明は上記従来のものの欠点を除去する目的でなされたもので、記録媒体に酸性白土と共に水溶性酸化防止剤を分散した着墨層を設け、加熱によって昇華した顔色昇華性染料を酸性白土と反応させて発色することにより、耐光性が向上し、安定した画像が得られる顔字型感熱記録方法を提供するものである。

【発明の構成】

第2図はこの発明の一実施例による顔字型感熱記録方法を示す模式図であり、顔字シート(4)は

第1面と同様に構成されているが、記録媒体(3)は、着墨層(7)に酸性白土(6)と共に水溶性酸化防止剤(9)を分散したものが支持体(5)上にコートされている。顔字シート(4)と記録媒体(3)を重ね合せ、対応部(1)上から感熱ヘッドで加熱すると顔色昇華性染料(2)が昇華し、酸性白土(6)に吸着されて反応し、発色して画像を作る。この発色して堿基性になった染料の周囲には水溶性酸化防止剤(9)が存在するので、染料の光過色の原因である一重項酸素を消去し、色調の過色を防止する。一般的な酸化防止剤である油溶性の酸化防止剤は本発明では使用できない。

この発明で使用できる対応部(1)としては、例えばセロハン、ポリエチレンテレフタレート(PET)シートなどの高分子フィルムおよびコンデンサ紙などがある。

顔色昇華性染料(2)としては①ラクトン環が開いて発色する型、②置換基が切れて発色する型、③プロトンを取入れて発色する型の3種類が考えられ、市販品としてCBS-12(シアノ)、CS

B-13(シアノ)、CBS-14(シアノ)、CSR-13(マゼンタ)、CSR-14(マゼンタ)、CSY-12(イエロー)、CSY-13(イエロー)（以上いずれも保土谷化学製、商品名）などがある。

ここで染料は着墨部重量部に対して1~80重量部用いるのが好ましい。1重量部未満では印字部の反射強度が低すぎ、80重量部を超えると充分な機械强度をもつ顔字シートが得られない。

着墨層(3)、(7)を形成する着墨としては、水溶性樹脂、例えはアクリルビニルアルコール、カゼイン、ゼラチン、蜜蝋でんぶん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カゼイン酸豆乳、ベクチン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピリジンおよびポリスチレンスルホン酸などがある。

水溶性酸化防止剤(9)としては、トコフェロール類をシクロデキストリンに包被したものなどが用いられる。トコフェロール類をシクロデキスト

リンに包被する方法としては、例えばトコフェロール類とシクロデキストリンの両者を複数（例えはジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等）に両者を複数し、しばらく搅拌混合の後、溶媒を除去する方法などがある。

トコフェロール類としては、α-トコフェロール、β-トコフェロール、γ-トコフェロール、δ-トコフェロール、3,7-ジメチルトコール、7-メチルトコール、5-メチルトコール、トコール、α-トコトリエノール、β-トコトリエノール、γ-トコトリエノール、δ-トコトリエノールなどが挙げられる。

シクロデキストリンとしてはα-、β-、γ-シクロデキストリンが挙げられる。

酸性白土と水溶性酸化防止剤と着墨の割合は、着墨部重量部に対して、酸性白土1~20重量部、水溶性酸化防止剤1~20重量部が好ましい。酸性白土がこれよりも少ないと染料の発色が充分でなく、多すぎると着墨の強度が弱くなる。水溶性

酸化防止剤がこれより少ないと過酸化防止能が低く、多すぎると塗膜の強度が悪くなる。

(発明の実施例)

以下、この発明の実施例について説明する。

実施例1

無色界面活性剤CSB-12（株土谷化学製、商品名）3.2重量部と水16.8重量部をボールミルで一昼夜精練する。これと、10%ボリビニルアルコール（81700）精練3重量部、ジドデシルジメチルアンモニウムプロマイド0.3重量部を混合して、30kHzプランソン超音波発生器で超音波を2分間照射する。このものを厚さ6μmのPETフィルムに最終厚さ3μmになるように塗布し、乾燥して記号シート（4）とする。

α-トコフェロール0.001重量部とN-シクロデキストリン1重量部をジメチルスルホキシド100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバボレーターでジメチルスルホキシドを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶かし、5000×gで10分間遠心して沈殿を捨てる。

この記録を10mV/cmの光強度の基準に25日間おいたところ反射強度はOD0.5になって過酸化が認められた。

実施例2

無色界面活性剤CSR-13（株土谷化学製、商品名）3.2重量部と水16.8重量部をボールミルで一昼夜精練する。これと10%ボリビニルアルコール水溶液（81700）3重量部およびソルビタンモノオレエート0.3重量部を混合する。このものを厚さ6μmのPETフィルムに最終厚さ3μmになるように塗布し、乾燥して記号シート（4）とする。

α-トコフェロール0.001重量部とN-シクロデキストリン1重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバボレーターでN-メチルピロリドンを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶かし、5000×gで10分間遠心して沈殿を捨てる。このものを更にロータリエバボレーターで水を蒸発させ、水溶性酸化防止剤（8）とする。

このものを更にロータリエバボレーターで水を蒸発させ、水溶性酸化防止剤（8）とする。

この水溶性酸化防止剤10重量部、酸性白土10重量部を8%ボリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで精練する。このものを厚さ85μmの上質紙に、最終厚さ10μmになるようにワイバーデカッタで塗布し、乾燥して記録媒体（8）とする。

上記記号シート（4）と記録媒体（8）を重ね合せ、その上から200°Cに加熱した分鋼を5秒間置くと、OD0.95の青い記録が生じた。

この記録を10mV/cmの光強度の基準に100日間おいたが、反射強度はOD0.8にしか変化しなかった。

比較例

実施例1の水溶性酸化防止剤を除いた以外は全て同様にして記録媒体を作る。

実施例1の記号シートと比較例で作った記録媒体とを重ね合せ、200°Cに加熱した分鋼を5秒間置く。すると、OD1.1の青い記録が得られた。

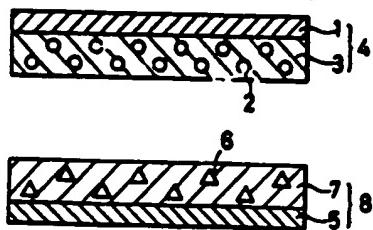
この水溶性酸化防止剤8重量部、酸性白土12重量部を8%ボリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで精練する。このものを厚さ85μmの上質紙に最終厚さ8μmになるようにワイバーデカッタで塗布し、乾燥して記録媒体（8）とする。

上記記号シート（4）と記録媒体（8）とを重ね合せ、パルス数100Hz、パルス印加時間3ms、パルス電圧16V、紙送り速度16mm/sで厚膜感熱ヘッド記録したところ、OD1.0の記録を得た。このものを光強度10mV/cmの基準に100日間おいたところ、ODは0.9となりあまり変化はなかった。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明によれば、対応膜上に無色界面活性剤を分散した樹脂層を形成した記号シートと、酸性白土と水溶性酸化防止剤を分散した樹脂層を支持体上に形成した記録媒体とを重ね合せ、記号シートの上から感熱ヘッドで加熱して無色界面活性剤を昇華し、記録媒体の酸性白

第1図



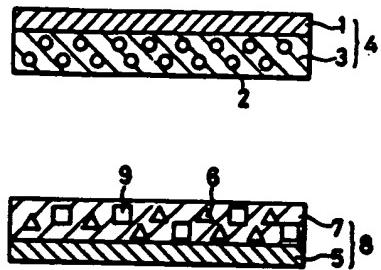
土により発色させるようにしたので、色素の発色を水溶性酸化防止剤で防止することができ、画像の安定性に優れている。

4. 装置の簡単な説明

第1図は従来の銀写真感光記録方法を示す模式図、第2図は本発明の一実施例による銀写真感光記録方法を示す模式図である。

各図中、同一符号は同一部分を示し、(1)は封止層、(2)は銀色昇華性地盤、(3)は被膜層、(4)は銀写シート、(5)は支持体、(6)は酸性白土、(7)は樹脂層、(8)は記録媒体、(9)は水溶性酸化防止剤である。

第2図



代理人 大 勇 喜

43-61-14994, Jan. 23, 1986, TRANSFER TYPE THERMAL RECORDING METHOD; KIMIE UMINAMI, et al., B41M 5*26
61-14794

ABSTRACT:

PURPOSE: To perform the titled recording good in **light fastness**, by superposing a sublimable leuco **dye** containing transfer sheet and a recording medium containing acid clay and a water-soluble oxidation inhibitor both of which have a special structure and heating both of them from the side of the transfer sheet to sublime the **dye** and to develop the color thereof by acid clay.

CONSTITUTION: A transfer sheet 4, which is formed by providing a resin (e.g., PVA) layer 3 having a sublimable leuco **dye** 2 onto a sealing film 1 (e.g., polyethylene terephthalate sheet), and a recording medium 8, which is formed by a resin layer 7 having acid clay and a water-soluble oxidation inhibitor (e.g., one prepared by including tocopherols by **cyclodextrin**) 9 onto a support, are superposed and heated from the side of the sealing film 1 by a thermal head to sublime the **dye** and the color of said **dye** is developed by

61-14794
L9: 43 of 42

acid clay, to obtain, liquid or solid, of the resin, liquid or solid, of the **dye**, liquid or solid, of acid clay and liquid or solid, of the water-soluble oxidation inhibitor in a predetermined